



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 43 13 008 C 1**

⑳ Aktenzeichen: P 43 13 008.9-43
㉑ Anmeldetag: 21. 4. 93
㉒ Offenlegungstag: —
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 10. 11. 94

㉔ Int. Cl.⁵:
C 09 J 133/06
C 09 J 5/06
C 09 J 7/02
C 08 F 6/10
// (C09J 133/06,
133:02,133:26,135:00,
135:02,131:02,129:10,
129:04)

DE 43 13 008 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉕ Patentinhaber:
Beiersdorf AG, 20253 Hamburg, DE

㉖ Erfinder:
Harder, Christian, Dr., 2000 Hamburg, DE; Kummer,
Andreas B., Dr., 2104 Hamburg, DE; Biethahn, Claus,
2000 Norderstedt, DE; Tieburg, Roger, 2100
Hamburg, DE

㉗ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 37 00 248 A1
DE 33 09 866 A1
DE 31 30 766 A1
DE 31 03 483 A1
DE 30 30 541 A1
EP 04 11 510 A2

Patents Abstracts of Japan, C-701, March 14, 1990,
Vol.14, No.134 zu JP 2-6 505 A2;

㉘ Selbstklebemasse auf Acrylathotmelt-Basis, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

㉙ Selbstklebemasse auf Acrylathotmelt-Basis, gekennzeichnet durch einen K-Wert von mindestens 60, insbesondere 65-80, erhältlich durch Aufkonzentrieren bzw. Entgasen einer Lösung einer solchen Masse in einem Entgasungs-Extruder zu einem als Hotmelt verarbeitbaren System.

DE 43 13 008 C 1

Die Erfindung betrifft eine Selbstklebmasse auf Acrylathotmelt-Basis mit einem K-Wert von mindestens 60.

Einerseits bekannt sind Selbstklebmassen auf Acrylathotmelt-Basis, die jedoch wegen ihres niedrigen K-Wertes für viele Anwendungen nicht oder nur unzureichend geeignet sind. So gibt es handelsübliche derartige Massen als niedrigviskose Systeme z. B. als HRJ 4326 (Schenectady Chemicals) mit einem K-Wert von 31 (Beiersdorf Prüfmethode) und einer Viskosität von 3,8 Pa·s bei 177°C (350°F), oder auch ACRONAL DS 3429 X (BASF) mit einem K-Wert von 40 und einer Viskosität von 13 Pa·s bei 120°C. Diese und ähnliche Massen sind jedoch zum Beschichten von Geweben und Vliesen etwa als Träger für Selbstklebebänder oder Pflaster nicht geeignet, da sie durch derartige Träger durchschlagen. Zudem ist insb. für technische Anwendungen ihr klebtechnisches Niveau zu niedrig.

Die Beschränkung derartiger bekannter Massen auf niedrig viskose Systeme ist insbesondere darauf zurückzuführen, daß der erforderliche Aufkonzentrations-schritt hohe Anforderungen an das Fließverhalten und die Beständigkeit bzgl. Wärme und Scherung stellt. So werden die in Lösung hergestellten Klebmassen zumeist direkt im Kessel aufkonzentriert. Dieser Vorgang erfordert:

- Eine niedrige Viskosität des Systems auch im hochkonzentrierten Zustand, um den Entgasungs- und Mischprozeß effektiv gestalten zu können.
- Eine niedrige Viskosität der Massen, um diese in wirtschaftlicher Weise wieder aus dem Kessel entfernen zu können.

Unter Einsatz der gleichen Technologie würden höher viskose Massen u. a. folgende Nachteile aufweisen:

- Höher viskose Systeme würden hier zu einem deutlich erhöhten Bedarf an Wärmeenergie führen, was zu erhöhter Temperaturbelastung der Massen (Nebenreaktionen/Zersetzungen) führen würde.
- Bei Anwendung niedrigere Temperaturen ergibt sich eine entsprechend hohe Scherbelastung der Massesysteme.

Aus den obengenannten Gründen konnten bisher keine Acrylatschmelzhaftkleber mit höheren K-Werten hergestellt werden, wobei aber Massen mit niedriger Viskosität insbesondere klebtechnische Schwächen in der Scherfestigkeit aufweisen.

Aufgabe der Erfindung war es, hier Abhilfe zu schaffen, insbesondere Selbstklebmassen auf Acrylathotmelt-Basis zu schaffen, die einen K-Wert von mindestens 60 haben.

Denn handelsüblich erhältlich sind solche Massen nicht, insbesondere eben deswegen, weil es kein technisch gangbares und sinnvolles Verfahren zu ihrer Herstellung gibt. Und dies, obwohl ein beträchtliches Interesse an solchen Massen besteht und umfangreiche Entwicklungsarbeit betrieben wird, um die K-Werte der bisher angebotenen Massen zu steigern.

Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß durch Massen und ihre Herstellung, wie sie in den Patentansprüchen näher gekennzeichnet sind.

Der Einsatz eines Entgasungs-Extruders für die Zwecke der Erfindung lag dabei aus mehreren Gründen

nicht im Blickfeld des Fachmanns. Denn es war durchaus zu vermuten, daß bei hohen K-Werten des Acrylat-Hotmelt, wie solchen von mindestens 60, in Konkurrenz zum Entgasen auch ein Abbau der Makromoleküle durch Scherkräfte und Wärmebehandlung erfolgt, auch eine Vergelung aufgrund reaktiver Co-Komponenten, neben grundsätzlichen Bedenken gegen einen zu hohen Lösungsmittelgehalt, wie sich nun zeigt in Form eines Vorurteils, für derart hochmolekulare und klebende Produkte überhaupt einen Entgasungs-Extruder einzusetzen.

Zwar ist es bereits bekannt, so aus der EP-PS 411,510, im Extruder aus einer Polymer-Lösung flüchtige Bestandteile abzuziehen, wie dies insbesondere zum Entfernen von Restmonomeren geschieht. In dieser EP-PS wird aber wiederum, wie im Stand der Technik üblich, mit verschiedenartigen Thermoplasten gearbeitet, wie Polycarbonat, Polyphenylenether oder Polystyrol, die aber eben unvergleichlich sind mit den erfindungsgemäß eingesetzten Acrylat-Hotmelts mit ihrem hohen K-Wert. Denn in einem Entgasungs-Extruder sollten Klebmassen nach dem Urteil des Fachmanns kaum zu fördern sein.

Bevorzugt werden erfindungsgemäß die in den Unteransprüchen genannten Maßnahmen ergriffen. Dabei werden als Lösungsmittel z. B. verwendet: Benzin, Aceton, Essigester, Toluol, C1—C5-Alkohole, C5—C9-Alkane sowie Mischungen davon. Zur Aufkonzentration können zusätzlich geeignete Maßnahmen ergriffen werden, wie der Einsatz von Schleppmitteln, z. B. Wasser, zur Förderung des Entgasungsprozesses. Auch zum Brechen des Vakuums kann bevorzugt Schutzgas eingesetzt werden, wie Stickstoff oder Argon. Insbesondere günstig ist es, wenn der verwendete Extruder eine oder vorzugsweise mehrere unabhängig voneinander temperierbare Zonen aufweist. Auch die Förderleistung wird bevorzugt durch Änderung der Drehgeschwindigkeit und der Schneckenkonfiguration an das jeweils zu verarbeitende Acrylathotmelt angepaßt.

So ergeben sich erfindungsgemäß Vorteile, die der Fachmann nicht vorhersehen konnte.

— Auch Massen mit hohen K-Werten lassen sich materialschonend entgasen, da die Temperatur und Scherung dem Bedarf angepaßt werden kann. Einschränkungen bzgl. Rezeptierungsmöglichkeiten konnten im Vergleich zu den niedrigviskosen Systemen aufgehoben werden.

— Ein Fließen der Massen im 100%-Stadium ist aufgrund der mechanischen Förderung nicht zwingend erforderlich.

— Im Gegensatz zur Batchfahrweise ist eine kontinuierliche Produktion möglich.

— Die Massen mit den hohen K-Werten erfüllen auch die Anforderungen für ein technisches Klebeband.

— Die Scherfestigkeiten dieser Systeme sind höher, der notwendige Veredelungsaufwand geringer.

Im folgenden soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen erläutert werden, ohne diese aber damit unnötig einschränken zu wollen.

Beispiel 1

Die folgenden Monomergemische (Mengenangaben in Gew.-%) wurden in Lösung copolymerisiert. Die Polymerisationsansätze bestanden aus 60 Gew.-% der

Monomergemische sowie 40 Gew.-% Lösungsmittel.

Die Lösungen wurden in üblichen Reaktionsgefäßen aus Glas oder Stahl (mit Rückflußkühlen, Rühren, Temperaturmaßeinheit und Gaseinleitungsrohr) zunächst durch Spülen mit Stickstoff von Sauerstoff befreit und dann zum Sieden erwärmt. Durch Zusatz eines für die radikalische Polymerisation üblichen Initiators, wie Peroxiden oder Azo-Initiatoren wurde die Polymerisation ausgelöst.

Während der Polymerisationszeit von etwa 20 Stunden wurde je nach Viskosität ggf. mehrmals mit weiterem Lösungsmittel verdünnt, so daß die fertigen Polymerlösungen Feststoffgehalte von etwa 35 bis 55 Gew.-% aufwiesen.

Eine 40%ige Lösung dieses Acrylsäure(ester)copolymerisates mit einem K-Wert von 68 (76% Ethylhexylacrylat, 21% n-Butylacrylat und 3% Acrylsäure) in einem Gemisch aus Benzin (60/95) und Aceton im Verhältnis 3 : 1 wurde mittels eines Einschnuckenextruders (d=90, l=38d) in Polymer und Lösungsmittel aufgetrennt. Der Extruder bestand aus insgesamt drei voneinander unabhängig temperierbaren Zonen von denen jede mit einem Vakuumanschluß und einer Einspeisung von Stickstoff versehen war. Die Vakua der Zonen waren ebenfalls voneinander unabhängig sowohl über die nachfolgenden Vakuumpumpen als auch durch die Regelung der Stickstoffeinspeisung einstellbar. Die Polymerlösung wurde mit einer Pumpe in den Extruder zwischen erster und zweiter Zone gefördert, so daß in einer Rückwärts- und zwei Vorwärtsgasungsstufen die Gasphase über der Polymerlösung entfernt wurde. Der Eingangsmassenstrom der Polymerlösung betrug 18 kg/h, die Schneckendrehzahl 100 U/min. Die Temperatur der Rückwärtsgasung betrug 60°C bei einem Druck von 270 mbar, die Temperatur der zweiten und dritten Stufe wurde auf 40 bzw. 50°C bei Drücken von 310 respektive 40 mbar eingestellt. Am Kopf des Extruders konnte das gelfreie Polymer mit einem Massenstrom von 7,2 kg/h entnommen werden. Der Anteil flüchtiger Stoffe im Polymeren betrug 0,8%, der K-Wert 68.

Das so erhaltene Acrylat-Hotmelt läßt sich in an sich bekannter Weise auf Gewebeträger beschichten, ohne durchzuschlagen und ergibt Produkte mit hervorragenden klebtechnischen Eigenschaften.

Beispiel 2

Eine 45%ige Lösung dieses Acrylsäure(ester)copolymerisats mit einem K-Wert von 65 (33% Ethylhexylacrylat, 64% Butylacrylat und 3% Acrylsäure) in Aceton wurde entsprechend dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren aufkonzentriert. Der Anteil der flüchtigen Stoffe betrug 0,8%, der K-Wert 65.

Das erhaltene Massesystem kann mit Füllstoffen, gemäß EP-OS 431 336 mit Glasmikrovollkugeln abgemischt, zu entsprechenden Produkten in an sich bekannter Weise verarbeitet werden, die hohe klebtechnische Eigenschaften aufweisen.

Patentansprüche

1. Selbstklebmasse auf Acrylathotmelt-Basis, gekennzeichnet durch einen K-Wert von mindestens 60.
2. Selbstklebmasse nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen K-Wert von 65 bis 80.
3. Selbstklebmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Selbstklebmassen Copoly-

merisate aus (Meth)acrylsäure und deren Estern mit 1—25 C-Atomen, Malein-Fumar- und/oder Itaconsäure und/oder deren Estern, substituierten (Meth)acrylamiden, Maleinsäureanhydrid und Vinylestern, insbesondere Vinylacetat, Vinylalkoholen und/oder Vinylethern eingesetzt werden.

4. Selbstklebmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Restlösungsmittel-Gehalt unter 1 Gew.-% beträgt.

5. Verfahren zur Herstellung einer Selbstklebmasse auf Acrylathotmelt-Basis mit einem K-Wert von mindestens 60, nach einem der Ansprüche 1—4, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung einer solchen Masse in einem Extruder durch Entgasen zu einem als Hotmelt verarbeitbaren System aufkonzentriert wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung der Masse 5—80 Gew.-%, insbesondere 30—70 Gew.-%, Lösungsmittel enthält.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß handelsübliche Lösungsmittel eingesetzt werden, insbesondere niedrig siedende Kohlenwasserstoffe, Ketone, Alkohole und/oder Ester.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Einschnucken-, Zweischnucken- oder Mehrschnuckenextruder mit einer oder insbesondere zwei oder mehreren Entgasungseinheiten eingesetzt werden.

9. Verwendung der Selbstklebmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4 in selbstklebend ausgerüsteten Gegenständen, insbesondere Pflastern oder Selbstklebebahnen.

- Leerseite -